



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: D01F 1/04, 2/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/37836 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Juli 1999 (29.07.99)		
<table style="width: 100%; border: none;"><tr><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00430 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Januar 1999 (22.01.99) (30) Prioritätsdaten: 198 02 588.2 23. Januar 1998 (23.01.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RIEDEL-DE HAEN GMBH [DE/DE]; Wunstorfer Strasse 40, D-30926 Seelze (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIGGEL, Alfred [DE/DE]; Lärchenweg 1, D-30927 Seelze (DE). POTRAWA, Thomas [DE/DE]; Dahlienweg 22, D-30927 Seelze (DE). LANGHEIM, Hermann [DE/DE]; Anton-Freytag-Strasse 28, D-30823 Garbsen (DE). (74) Anwalt: RICKER, Mathias; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).</td><td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;">(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i></td></tr></table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00430 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Januar 1999 (22.01.99) (30) Prioritätsdaten: 198 02 588.2 23. Januar 1998 (23.01.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RIEDEL-DE HAEN GMBH [DE/DE]; Wunstorfer Strasse 40, D-30926 Seelze (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIGGEL, Alfred [DE/DE]; Lärchenweg 1, D-30927 Seelze (DE). POTRAWA, Thomas [DE/DE]; Dahlienweg 22, D-30927 Seelze (DE). LANGHEIM, Hermann [DE/DE]; Anton-Freytag-Strasse 28, D-30823 Garbsen (DE). (74) Anwalt: RICKER, Mathias; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00430 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Januar 1999 (22.01.99) (30) Prioritätsdaten: 198 02 588.2 23. Januar 1998 (23.01.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RIEDEL-DE HAEN GMBH [DE/DE]; Wunstorfer Strasse 40, D-30926 Seelze (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIGGEL, Alfred [DE/DE]; Lärchenweg 1, D-30927 Seelze (DE). POTRAWA, Thomas [DE/DE]; Dahlienweg 22, D-30927 Seelze (DE). LANGHEIM, Hermann [DE/DE]; Anton-Freytag-Strasse 28, D-30823 Garbsen (DE). (74) Anwalt: RICKER, Mathias; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>			
(54) Title: LUMINESCENT FIBRES, METHOD FOR PRODUCING SAME AND THEIR USE (54) Bezeichnung: LUMINESZIERENDE FASERN, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG (57) Abstract <p>The invention relates to luminescent fibres consisting of at least one fibre-forming material in which at least one inorganic luminescent pigment is distributed. The inorganic luminescent pigment has a mean particle size of between 1 and 30 µm.</p> (57) Zusammenfassung <p>Lumineszierende Fasern aus wenigstens einem faserbildenden Material mit wenigstens einem darin verteilten anorganischen Leuchtstoff-Pigment, wobei das anorganische Leuchtstoff-Pigment eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 30 µm besitzt.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidtschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Lumineszierende Fasern, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

5

Die Erfindung betrifft lumineszierende Fasern aus wenigstens einem faserbildenden Material mit wenigstens einem darin verteilten anorganischen Leuchtstoff-Pigment.

10

Lumineszierende, mit löslichen organischen, ultraviolett-aktiven Farbstoffen eingefärbte Fasern auf der Basis von Polyamid oder Viskose sind bekannt. Solche Fasern werden beispielsweise in Werdokumenten zum Nachweis von deren Echtheit verwendet. Diese Fasern emittieren bei Stimulierung mit UV-Strahlung je
15 nach dem verwendeten Farbstoff oder der verwendeten Farbstoffmischung grünes, gelbes, rotes oder blaues Licht. Solche organische Farbstoffe enthaltende Fasern besitzen jedoch den Nachteil geringer Lichtechtheit, und mit organischen ultraviolett-aktiven Farbstoffen läßt sich weder Infrarotlumineszenz noch Phosphoreszenz erzielen. Aufgrund dieser Nachteile sind solche Fasern für die
20 Sicherheitskennzeichnung von Werdokumenten unbrauchbar.

Die DE-OS 19 539 315 beschreibt lumineszierende Regeneratzellulosefasern, die anorganische Leuchtstoffe mit einer mittleren Teilchengröße kleiner als 1 µm, insbesondere von 0,5 bis 0,7 µm in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.% enthalten.
25 Diese anorganischen Leuchtstoffe sind Phosphate, Wolframate, Oxide, Silikate und Aluminate der Erdalkalimetalle, der Nebengruppenelemente oder der Seltenen Erden oder Halogenide der Alkali- oder Erdalkalimetalle, jeweils mit Dotierungen mit Mangan, Antimon, Zinn, Blei, Kupfer, Silber oder den Seltenen Erden. Diese anorganischen Leuchtstoffe zeichnen sich gegenüber den organischen Farbstoffen
30 durch Lichtechtheit aus, doch ergeben auch sie weder Phosphoreszenz- noch Infrarotlumineszenzeffekte und führen nur zu geringen Lumineszenzintensitäten, was beispielsweise bei der Prüfung mit solchen Leuchtstoffen gekennzeichnete

Wertdokumente zu unsicheren Ergebnissen führen kann.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit darin, lumineszierende Fasern, insbesondere zur Verarbeitung in Wertdokumenten, zu bekommen, die
5 Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzeffekte ergeben, hohe Lichtechtheit besitzen und intensive Lumineszenzeffekte im sichtbaren und/oder nicht sichtbaren Wellenlängenbereich aufweisen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch lumineszierende Fasern aus wenigstens
10 einem faserbildenden Material mit wenigstens einem darin verteilten anorganischen Leuchtstoff-Pigment dadurch gelöst, daß das anorganische Leuchtstoff-Pigment eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 30 µm besitzt.

Die Intensivierung der Lumineszenz durch die Wahl bestimmter mittlerer
15 Teilchengrößen des Leuchtstoff-Pigmentes ist überraschend, da in der DE-OS 19 539 315 ausdrücklich gesagt ist, daß die anorganischen Leuchtstoffe vorteilhaft eine mittlere Teilchengröße von kleiner als 1 µm haben sollen und diese Offenlegungsschrift in der Beschreibungseinleitung auf die japanische Patentveröffentlichung Nr. 87-327 866 hinweist, in welcher beschrieben ist, daß
20 Yttriumoxysulfid als Leuchtstoff-Pigment beim Vermahlen auf Teilchengrößen kleiner als 1 µm den Lumineszenzeffekt verliert.

Bezüglich des faserbildenden Materials gibt es erfindungsgemäß keine spezielle Beschränkung, vorausgesetzt, daß das faserbildende Material mit den Leuchtstoff-
25 Pigmenten der beanspruchten Teilchengröße mischbar ist. In den erfindungsgemäßen lumineszierenden Fasern ist das faserbildende Material vorzugsweise Viskose, da so hergestellte lumineszierende Fasern mit den üblichen Papierrohstoffen auf Basis von Zellulose gut verträglich und mit verschiedenen Druckverfahren, wie Offset, bedruckbar sind, so daß solche Fasern ohne Probleme
30 zur Kennzeichnung von Papieren, speziell Wertdokumenten, verwendet werden können. Auch im Textilbereich lassen sich die erfindungsgemäßen Verfahren zur verdeckten oder offenen Ausrüstung hochwertiger Markenprodukte verwenden. Die

erzielbare intensive Lumineszenz, verbunden mit hoher Lichtechtheit, macht die erfindungsgemäßen lumineszierenden Fasern besonders geeignet für die Sicherheitskennzeichnung beliebiger faserhaltiger Gegenstände, besonders von Textilien, Papieren und besonders von Werdokumenten.

5

Bevorzugt haben die erfindungsgemäß verwendeten anorganischen Leuchtstoff-Pigmente eine mittlere Teilchengröße von 2 bis 30 µm, weiter bevorzugt 4 bis 20 µm, und insbesondere von 5 bis 20 µm. Der Gehalt an den erfindungsgemäß verwendeten Leuchtstoff-Pigmenten in lumineszierenden Fasern kann in einem weiten Bereich variieren und liegt zweckmäßig bei einer Menge von 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 5 Gew.% bis zu 50 Gew.%, bezogen auf die wasserfreie Gesamtfasermasse. Weiter bevorzugt sind Prozentgehalte von 7 bis 40, insbesondere von 10 bis 20 Gew.%, bezogen auf die wasserfreie Gesamtfasermasse.

15 Eine besonders bevorzugte Gruppe von erfindungsgemäß zu verwendenden anorganischen Leuchtstoff-Pigmenten ist die, welche bei Anregung mit sichtbarer oder ultravioletter Strahlung einen Phosphoreszenzeffekt ergibt. Darunter werden solche Leuchtstoff-Pigmente verstanden, bei denen an dem Lumineszenzprozeß auch energiespeichernde Vorgänge beteiligt sind, so daß die Lumineszenz wenigstens teilweise auch noch nach dem Ende der Anregung vorhanden ist. Der Phosphoreszenzeffekt hat den Vorteil, daß auf einfache Weise eine maschinelle Lesbarkeit vorliegt, wobei der Phosphoreszenzeffekt auch die räumliche Trennung des Ortes der Anregung vom Ort der Detektion erlaubt. Die Anregung des Phosphoreszenzeffektes ist bereits mit weißem Licht möglich, so daß zur Detektion 20 eine visuelle Betrachtung in abgedunkelter Umgebung ausreicht. Dies erleichtert die Überprüfung einer Sicherheitskodierung von Produkten, wie Textilien, und die Überprüfung von Werdokumenten.

Erfindungsgemäß verwendet man zweckmäßig anorganische Leuchtstoff-Pigmente, die bei Anregung mit sichtbarer oder ultravioletter Strahlung im Wellenlängenbereich von 200 bis 680 nm nach Ende der Anregung sichtbares Licht mit spektralen Anteilen im Wellenlängenbereich von 380 bis 680 nm emittieren.

Besonders geeignet sind dabei mit einem oder mehreren Übergangsmetallelementen oder Lanthanoiden dotierte Zinksulfide, Zinkcadmiumsulfide, Erdalkalialuminate, Erdalkalisulfide oder Erdalkalisilikate. Beispielsweise ergeben kupferdotierte Zinksulfide grüne Phosphoreszenz, Erdalkalialuminate, 5 Erdalkalisulfide oder Erdalkalisilikate mit Lanthanoiden als Dotierungen grüne, blaue oder rote Phosphoreszenz und kupferdotierte Zinkcadmiumsulfide je nach dem Cadmiumgehalt gelbe, orangefarbene oder rote Phosphoreszenz.

Weiter bevorzugt werden Erdalkalialuminate, die mit Europium aktiviert sind, und 10 solche, die neben Europium ein weiteres Seltenerdelement als Co-Aktivator, insbesondere Dysprosium aufweisen, verwendet. Besonders geeignete Erdalkalialuminate der oben genannten Art sind in der EP-A 0 622 440 und der US 5 376 303 beschrieben, die vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen werden.

15 Eine andere Gruppe erfindungsgemäß einsetzbarer anorganischer Leuchtstoff-Pigmente ist diejenige, die bei Anregung mit ultravioletter Strahlung einen Fluoreszenzeffekt ergibt. Diese Pigmente emittieren bei Stimulierung mit ultravioletter Strahlung grünes, gelbes oder blaues Licht. Die Anwesenheit UV- 20 aktiver lumineszenzfähiger Materialien ist bereits mit einfachen handelsüblichen UV-Lichtquellen erkennbar, was einerseits einen Vorteil in der Anwendung darstellen kann, in anderen Fällen, wie bei Wertdokumenten dagegen, einen Nachteil darstellt, da die Ausstattung mit einem Sicherheitsmerkmal von Unbefugten sofort erkennbar ist.

25 In dieser Gruppe von Leuchtstoff-Pigmenten sind solche zweckmäßig, die bei Anregung mit ultravioletter Strahlung im Wellenlängenbereich von 200 bis 380 nm sichtbares Licht mit spektralen Anteilen im Wellenlängenbereich von 380 bis 680 nm emittieren. Besondere günstig sind dabei mit einem oder mehreren 30 Übergangsmetallelementen oder Lanthanoiden dotierte Zinksulfide, Oxide, Oxy sulfide, Silikate oder Aluminate. Beispielsweise ergeben kupferdotierte Zinksulfide grüne Fluoreszenz, silberdotierte Zinksulfide blaue Fluoreszenz und

Oxide, Oxysulfide, Silikate oder Aluminate, die mit Übergangsmetallen oder Lanthanoiden dotiert sind, grüne, blaue oder rote Fluoreszenz.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von erfindungsgemäß einzusetzenden Leuchtstoff-
5 Pigmenten ist die der infrarotaktiven, unter denen solche Pigmente verstanden werden, die infrarotaktive Leuchtstoffe mit einem Lumineszenzprozeß enthalten, an dem zumindest teilweise langwellige, infrarote Strahlung mit Wellenlängen oberhalb von 680 nm beteiligt ist. Diese umfassen sowohl die sogenannten Anti-Stokes-Leuchtstoffe, die bei Anregung mit Infrarotstrahlung oberhalb 680 nm
10 Lumineszenzstrahlung mit einer kürzeren Wellenlänge unter 680 nm emittieren, als auch die sogenannten Stokes-Leuchtstoffe, die bei Anregung mit Strahlung einer kürzeren Wellenlänge unter 680 nm Infrarotstrahlung mit einer Wellenlänge oberhalb 680 nm emittieren. Derartige Anti-Stokes-Leuchtstoffe sind u.a. in der WO 98/39392 und dem darin zitierten Stand der Technik beschrieben, die ebenfalls
15 vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird. Außerdem umfaßt diese Gruppe von Leuchtstoff-Pigmenten infrarot-infrarotwandelnde Leuchtstoffe, die bei Anregung mit Infrarotstrahlung infrarote Strahlung einer anderen Wellenlänge emittieren.

20 Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen lumineszierenden Fasern ist einfach und erfordert lediglich, daß man das mit dem Aktivator dotierte anorganische Leuchtstoff-Pigment dem faserbildenden Material oder einer Lösung desselben zusetzt und daraus Fasern spinnt. Beispielsweise wird das dotierte Pigment Viskosemasse zugesetzt, aus der nach dem Viskosespinnverfahren Fasern
25 gesponnen werden. Man kann auch die dotierten Pigmente einer Zelluloselösung zusetzen und aus dieser Fasern spinnen, wie beispielsweise nach dem Cuproverfahren, dem Lyocellverfahren oder nach einem Verfahren über niedrigsubstituierte Celluloseether. Als Lösungsmittel kann dabei beispielsweise N-Methylmorpholinoxid/Wasser benutzt werden.

30

Durch Kombination mit einer geeigneten Anregungsquelle können derartige Viskosefasern für die Sicherheitsmarkierung von Produkten, den Nachweis der

Originalität und zur Steuerung von automatischen Erkennungsprozessen von Textilien, Wertdokumenten und Sicherheitspapieren im weitesten Sinne dienen. In diesem Zusammenhang ist es notwendig, Materialien und Sicherheitsmerkmale zu verwenden, die sehr schwer zu fälschen und in Kombination mit anderen
5 Sicherheitsmerkmalen produzierbar sind. Neben der einfachen Kontrolle durch jeden Einzelnen ist es auch erwünscht, daß die entsprechenden Sicherheitsmerkmale je nach Sicherheitsstufe im Zweifelsfalle auch nur analytisch mit erhöhtem Aufwand eindeutig nachzuweisen sind. Lumineszierende Fasern erlauben dabei eine
10 lokalisierte, hohe Signalintensität und damit ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu flächenhaften Aufbringungen entsprechender Leuchtstoff-Pigmente mittels üblicher Sicherheitsdrucktechnologien. Das langfristige Bestreben bei der Herstellung von Sicherheitsmerkmalen ist der technische/wissenschaftliche Vorsprung vor dem Fälscher und die Reduktion der Motivation zur Fälschung durch eine dem Sicherheitsmerkmal anhaftende Komplexität.

15

Für diese Anwendung bieten die erfindungsgemäßen Fasern große Vorteile bei der einfachen, raschen, kontaktlosen und preisgünstigen Kontrolle, der maschinellen Lesbarkeit, der Kombinierbarkeit mit anderen Effekten, der gezielten Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen und der verschiedenen Lumineszenzfarben bei
20 Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen. Die erfindungsgemäßen Materialien sind zur Herstellung von nichtkopierbaren Textilien, Wertdokumenten und Sicherheitspapieren geeignet, mit den Rohstoffen auf der Basis von Zellulose gut verträglich und mit verschiedenen Druckverfahren, speziell Stahlstich- und Offsetdruck bedruckbar, so daß die Möglichkeit der Kombination mit
25 Sicherheitsdruckfarben oder mit anderen Sicherheitsmerkmalen gegeben ist.

Durch Kombination mit einer geeigneten Anregungsquelle können die erfindungsgemäßen lumineszierenden Viskosefasern mit einem Phosphoreszenzeffekt beispielsweise für die offene Sicherheitsmarkierung von
30 Produkten und den Nachweis ihrer Originalität dienen. Für diese Anwendung bieten die erfindungsgemäßen Fasern mit Phosphoreszenzeffekt große Vorteile bei der

einfachen, raschen, kontaktlosen und preisgünstigen Kontrolle durch jeden Einzelnen, da die notwendige Anregung des Phosphoreszenzeffektes bereits mit weißem Tages- oder Kunstlicht möglich ist und zur Verifizierung des Sicherheitsmerkmals eine visuelle Betrachtung in abgedunkelter Umgebung
5 ausreicht. Unter Verwendung eines Photodetektors ist zudem auf einfache Weise eine maschinelle Lesbarkeit gegeben, wobei der Phosphoreszenzeffekt auch die räumliche Trennung des Ortes der Anregung vom Ort der Verifizierung erlaubt.

Die erfindungsgemäßen Fasern mit Fluoreszenz, jedoch ohne Phosphoreszenzeffekt,
10 gestatten ebenfalls eine Kontrolle durch jeden Einzelnen, die zum Nachweis notwendige UV-Anregung erhöht jedoch bereits den Schwierigkeitsgrad für Erkennung und stellen daher eine höhere Sicherheitsstufe dar.

Die Anwendung von infrarotaktiven Leuchtstoffen für die Kennzeichnung und
15 Fälschungssicherung von Werdokumenten stellt eine noch höhere Sicherheitsstufe dar, da die geringe Signalintensität von infrarotaktiven Leuchtstoff-Pigmenten den analytischen Aufwand für Anregung und Verifizierung sehr deutlich erhöht und bereits nur die Erkennung einer dementsprechenden Sicherheitsausrüstung erschwert.

20

Beispiel 1

In eine Spinnlösung mit einem Gehalt von 9 Gewichtsteilen Zellulose wird bei Raumtemperatur eine Dispersion eines Leuchtstoff-Pigmentes eingemischt. Dazu
25 werden 100 Gewichtsteile eines mit 400 ppm Kupfer dotierten Zinksulfids einer mittleren Teilchengröße von 5 µm in eine Lösung aus Polyvinylalkohol, Wasser und Orotan als Netzmittel eingerührt, so daß sich eine Dispersion aus 22 Gewichtsteilen des einzelteiligen Leuchtstoff-Pigmentes, 2,8 Gewichtsteilen Polyvinylalkohol und 0,05 Gewichtsteilen Orotan ergibt. Die Dispersion wird über ein handelsübliches
30 Sieb mit einer Maschenweite von 40 µm filtriert, mit 10 000 Gewichtsteilen Spinnlösung vermischt und unter betriebsüblichen Bedingungen in einem sauren

Fällbad versponnen. Nach dem Trocknen wird eine Faser erhalten, die bei Anregung mit ultravioletter Strahlung eine grüne Lumineszenzfarbe aufweist.

Beispiel 2

5

Entsprechend Beispiel 1 werden 100 Gewichtsteile eines mit 400 ppm Kupfer dotierten Zinksulfides einer mittleren Teilchengröße von 5 µm direkt mit 10 000 Gewichtsteilen Spinnlösung vermischt, über ein handelsübliches Sieb mit einer Maschenweite von 40 µm filtriert und unter betriebsüblichen Bedingungen in einem sauren Fällbad versponnen. Nach dem Trocknen wird eine Faser erhalten, die bei

10 Anregung mit ultravioletter Strahlung eine grüne Lumineszenzfarbe aufweist.

Beispiel 3

15

Entsprechend Beispiel 1 werden 225 Gewichtsteile eines mit 400 ppm Kupfer dotierten Zinksulfides einer mittleren Teilchengröße von 5 µm als Dispersion mit 10 000 Gewichtsteilen Spinnlösung vermischt und unter betriebsüblichen Bedingungen in einem sauren Fällbad versponnen. Nach dem Trocknen wird eine Faser erhalten, die bei Anregung mit ultravioletter Strahlung eine grüne Lumineszenzfarbe mit

20 gegenüber Beispiel 1 höheren Intensität aufweist.

Beispiel 4

25

Entsprechend Beispiel 1 werden 100 Gewichtsteile eines mit 80 ppm Kupfer und 5 ppm Kobalt dotierten Zinksulfides einer mittleren Teilchengröße von 20 µm als Dispersion mit 10 000 Gewichtsteilen Spinnlösung vermischt und unter betriebsüblichen Bedingungen in einem sauren Fällbad versponnen. Nach dem Trocknen wird eine Faser erhalten, die bei Anregung mit ultravioletter Strahlung eine grüne Lumineszenzfarbe und nach Anregung mit weißem Licht eine grüne

30 Phosphoreszenz aufweist.

Beispiel 5

Entsprechend Beispiel 1 werden 100 Gewichtsteile eines 12 % Ytterbium und 8 % Erbium dotierten Yttriumoxidsulfides einer mittleren Teilchengröße von 10 µm als
5 Dispersion mit 10.000 Gewichtsteilen Spinnlösung vermischt und unter betriebsüblichen Bedingungen in einem sauren Fällbad versponnen. Nach dem Trocknen wird eine Faser erhalten, die bei Anregung mit infraroter Strahlung eine grüne Lumineszenzfarbe aufweist.

Patentansprüche

- 5 1. Lumineszierende Fasern aus wenigstens einem faserbildenden Material mit wenigstens einem darin verteilten anorganischen Leuchtstoff-Pigment, **dadurch gekennzeichnet**, daß das anorganische Leuchtstoff-Pigment eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 30 µm besitzt.
- 10 2. Lumineszierende Fasern nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das anorganische Leuchtstoff-Pigment eine mittlere Teilchengröße von 4 bis 20 µm, vorzugsweise von 5 bis 20 µm besitzt.
- 15 3. Lumineszierende Fasern nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie das anorganische Leuchtstoff-Pigment in einer Menge von mehr als 5 bis 50, vorzugsweise von 7 bis 40, insbesondere von 10 bis 20 Gew.%, bezogen auf die wasserfreie Gesamtfasermasse, enthalten.
- 20 4. Lumineszierende Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß ihr faserbildendes Material Viskose ist.
- 25 5. Lumineszierende Fasern nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß ihr anorganisches Leuchtstoff-Pigment wenigstens teilweise bei Anregung mit sichtbarer oder ultravioletter Strahlung einen Phosphoreszenzeffekt ergibt.
- 30 6. Lumineszierende Fasern nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß ihr Leuchtstoff-Pigment aus Zinksulfiden, Zinkcadmiumsulfiden, Erdalkalialuminaten, Erdalkalisulfiden oder Erdalkalisilikaten, jeweils mit Dotierungen mit einem oder mehreren Übergangsmetallelementen oder Lanthanoiden besteht.

7. Lumineszierende Fasern nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß ihr anorganisches Leuchtstoff-Pigment wenigstens teilweise bei Anregung mit ultravioletter Strahlung einen Fluoreszenzeffekt ergibt.
- 5 8. Lumineszierende Fasern nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß ihr Leuchtstoff-Pigment aus Zinksulfiden, Oxiden, Oxysulfiden, Silikaten oder Aluminaten, jeweils mit Dotierungen mit einem oder mehreren Übergangsmetallelementen oder Lanthanoiden besteht.
- 10 9. Lumineszierende Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß ihr organisches Leuchtstoff-Pigment wenigstens teilweise durch Infrarotstrahlung anregbar ist.
- 15 10. Verfahren zur Herstellung lumineszierender Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das anorganische Leuchtstoff-Pigment dem faserbildenden Material oder einer Lösung desselben zusetzt und daraus Fasern spinnt.
- 20 11. Faserhaltige Gegenstände, vorzugsweise Textilien, Wertdokument oder Papier, umfassend lumineszierende Fasern nach einem der Ansprüche 1 bis 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/00430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D01F1/04 D01F2/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 D01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CHEMABS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US KUDO, YOSHINORI ET AL: "Manufacture of fluorescent fibers" XP002103887	1-8, 10, 11
Y	see abstract & JP 01 168911 A (KURARAY CO LTD) 4 July 1989	9
X	DE 34 34 971 A (WAKITA NENSHI CO) 27 March 1986 see the whole document	1-5, 10, 11
X	EP 0 393 645 A (LIPPMANN TAUWERK GMBH) 24 October 1990 see the whole document	1-3, 5, 6, 10, 11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 May 1999

Date of mailing of the international search report

10/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/00430

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 684 326 A (AFTERGLOW ACCENT YARNS INC) 29 November 1995 see the whole document ---	1-3, 5, 6, 10, 11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 001, 30 January 1998 & JP 09 228149 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 2 September 1997 see abstract ---	1-3, 5, 6, 10, 11
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9603 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 96-027157 XP002103888 & JP 07 300722 A (MATSUI CHEM IND CO LTD) , 14 November 1995 see abstract ---	1-3, 5, 6, 10, 11
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9023 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 90-174050 XP002103889 & JP 02 112414 A (TEIJIN LTD) , 25 April 1990 see abstract ---	1-3, 5, 6, 10, 11
X	US 4 781 647 A (DOANE JR LINWOOD E) 1 November 1988 see the whole document ---	1-3, 5, 10, 11
P, Y	WO 98 39392 A (RIEDEL DE HAEN GMBH ;FISCHBECK UWE (DE); SIGGEL ALFRED (DE); WIECZ) 11 September 1998 cited in the application see the whole document -----	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/00430

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3434971	A	27-03-1986	NONE	
EP 0393645	A	24-10-1990	DE 3912738 A	31-10-1990
EP 0684326	A	29-11-1995	AU 666818 B	22-02-1996
			US 5321069 A	14-06-1994
			AT 176283 T	15-02-1996
			AU 6334094 A	30-11-1995
			DE 69416297 D	11-03-1999
			DE 684326 T	27-06-1994
US 4781647	A	01-11-1988	NONE	
WO 9839392	A	11-09-1998	AU 6727998 A	22-09-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00430

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 D01F1/04 D01F2/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 D01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE CHEMABS CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US KUDO, YOSHINORI ET AL: "Manufacture of fluorescent fibers" XP002103887	1-8,10, 11
Y	siehe Zusammenfassung & JP 01 168911 A (KURARAY CO LTD) 4. Juli 1989	9
X	DE 34 34 971 A (WAKITA NENSHI CO) 27. März 1986 siehe das ganze Dokument	1-5,10, 11
X	EP 0 393 645 A (LIPPMANN TAUWERK GMBH) 24. Oktober 1990 siehe das ganze Dokument	1-3,5,6, 10,11
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Mai 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

I. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00430

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 684 326 A (AFTERGLOW ACCENT YARNS INC) 29. November 1995 siehe das ganze Dokument ---	1-3,5,6, 10,11
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 098, no. 001, 30. Januar 1998 & JP 09 228149 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD), 2. September 1997 siehe Zusammenfassung ---	1-3,5,6, 10,11
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9603 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 96-027157 XP002103888 & JP 07 300722 A (MATSUI CHEM IND CO LTD) , 14. November 1995 siehe Zusammenfassung ---	1-3,5,6, 10,11
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9023 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 90-174050 XP002103889 & JP 02 112414 A (TEIJIN LTD) , 25. April 1990 siehe Zusammenfassung ---	1-3,5,6, 10,11
X	US 4 781 647 A (DOANE JR LINWOOD E) 1. November 1988 siehe das ganze Dokument ---	1-3,5, 10,11
P,Y	WO 98 39392 A (RIEDEL DE HAEN GMBH ;FISCHBECK UWE (DE); SIGGEL ALFRED (DE); WIECZ) 11. September 1998 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/00430

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3434971	A	27-03-1986	KEINE		
EP 0393645	A	24-10-1990	DE	3912738 A	31-10-1990
EP 0684326	A	29-11-1995	AU	666818 B	22-02-1996
			US	5321069 A	14-06-1994
			AT	176283 T	15-02-1996
			AU	6334094 A	30-11-1995
			DE	69416297 D	11-03-1999
			DE	684326 T	27-06-1994
US 4781647	A	01-11-1988	KEINE		
WO 9839392	A	11-09-1998	AU	6727998 A	22-09-1998

THIS PAGE BLANK (USPTO)